

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949
(WIGBL S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM
8. SEPTEMBER 1952

DEUTSCHES PATENTAMT
PATENTSCHRIFT

Nr. 848 823

KLASSE 12q GRUPPE 20 04

F 2838 IVc/12q

Dr. Rudolf Bauer, Köln-Dünnwald
ist als Erfinder genannt worden

Farbenfabriken Bayer, Leverkusen-Bayerwerk

Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 7. Dezember 1943 an
Der Zeitraum vom 8. Mai 1945 bis einschließlich 7. Mai 1950 wird auf die Patentdauer nicht angerechnet
(Ges. v. 15. 7. 51)

Patentanmeldung bekanntgemacht am 3. Januar 1952

Patenterteilung bekanntgemacht am 10. Juli 1952

Es wurde gefunden, daß man wasserlösliche Kondensationsprodukte erhält, wenn man technische Phenolgemische, die im wesentlichen aus Brenzcatechin und dessen Homologen bestehen, mit ungesättigten Aldehyden und schwefliger Säure und mit Aldehyden umsetzt.

Technische Phenolgemische der genannten Art werden durch Extraktion der beim Schwelen von Braun- und Steinkohle anfallenden Abwässer mit organischen Lösungsmitteln und anschließende Destillation gewonnen. Bei der Destillation der zunächst erhaltenen sogenannten Phenolöle lassen sich die darin enthaltenen einwertigen Phenole leicht von den höherwertigen Verbindungen trennen. Bei den letzteren, die nur schwer unter sich trennbar sind, handelt es sich um Brenzcatechin und homologe Substitutionsprodukte des Brenzcatechins, wie

Homobrenzcatechin, Isohomobrenzcatechin, Äthylbrenzcatechin, ferner in geringerem Umfang auch um Resorcin und dessen Homologen; daneben finden sich noch Reste von substituierten einwertigen Phenolen. Dieses Gemisch wird technisch als Brenzöl bezeichnet.

Als ungesättigte Aldehyde können z. B. Acrolein, Crotonaldehyd oder Zimtaldehyd verwendet werden. Als Aldehyde kommen Formaldehyd, Acetaldehyd, Aldol u. a. in Betracht.

Das Verfahren kann beispielweise so ausgeführt werden, daß man schweflige Säure in eine Mischung aus Brenzöl, einem ungesättigten Aldehyd, z. B. Crotonaldehyd, und Wasser einleitet, dann erwärmt und darauf mit einem Aldehyd, z. B. Formaldehyd, weiterkondensiert. Man kann auch zuerst den ungesättigten Aldehyd in Gegenwart von Wasser mit

schwefliger Säure behandeln und das erhaltene Reaktionsprodukt mit Brenzöl umsetzen. Zweckmäßig verwendet man auf 1 Mol Brenzöl weniger als 0,5 Mol des ungesättigten Aldehyds. Die Kondensationsprodukte sind noch wasserlöslich, wenn man auf 1 Mol Brenzöl 0,1 Mol des ungesättigten Aldehyds anwendet. Für die Verwendung als Gerbstoff müssen derartige Produkte mit geringen Mengen von dispergierend wirkenden Kondensationsprodukten, wie z. B. aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd, vermischt werden. Zu wasserlöslichen Kondensationsprodukten gelangt man auch, wenn man das aus Crotonaldehyd, Wasser und schwefliger Säure erhaltene Reaktionsprodukt mit einem Aldehyd, wie z. B. Formaldehyd, mischt und die Mischung mit Brenzöl in der Wärme umsetzt. Anstatt des Brenzöls kann man auch die aus Brenzöl und Aldehyden erhaltenen Kondensationsprodukte mit Crotonaldehyd, Wasser und schwefliger Säure umsetzen. Bei der Weiterkondensation mit Aldehyden können auch andere kondensationsfähige Stoffe, wie Sulfonsäuren von Kohlenwasserstoffen oder deren Derivate, z. B. Naphthalinsulfonsäure, Kresolsulfonsäure, Naphtholsulfonsäure oder Ligninsulfonsäure, oder stickstoffhaltige Harzkomponenten, wie z. B. Harnstoff, Thioharnstoff, Melamin, zugesetzt werden.

Wasserlösliche Kondensationsprodukte, die aus Brenzcatechin oder Resorcin mit Aldehyden erhalten werden, sind bereits bekannt. Nach dem vorliegenden Verfahren ist es aber möglich, aus den technischen Phenolgemischen, die nach den früheren Methoden unlösliche Harze liefern, wasserlösliche Kondensationsprodukte herzustellen.

Die nach dem vorliegenden Verfahren erhaltenen wasserlöslichen Kondensationsprodukte besitzen eine sehr gute Gerbwirkung, die der der pflanzlichen Gerbstoffe ähnlich ist. Da sie frei sind von anorganischen Salzen, haben sie eine hohe Anteilzahl und zeigen eine ausgezeichnete Verträglichkeit mit pflanzlichen Gerbstoffen. Ferner zeichnen sie sich durch eine große Durchgerbegeschwindigkeit aus und liefern Leder von hohem Gewicht und guter Fülle.

Beispiel 1

In eine Mischung von 70 Gewichtsteilen Crotonaldehyd und 280 Gewichtsteilen Wasser werden unter Kühlung 140 Gewichtsteile schweflige Säure eingeleitet. Die so erhaltene Lösung läßt man zu 468 Gewichtsteilen Brenzöl vom mittleren Molgewicht 117 zulaufen und erwärmt auf 95 bis 100°. Dann gibt man unter gutem Rühren 200 Gewichtsteile 30%igen Formaldehyd zu. Das Kondensationsprodukt wird mit Ammoniak neutralisiert und mit Essigsäure versetzt. Man erhält einen leicht wasserlöslichen Sirup. Das Produkt gibt beim Gerben ein Leder von gelblicher Farbe, weichem Griff und ausgezeichneter Fülle.

Beispiel 2

In eine Mischung von 1755 Gewichtsteilen Brenzöl (Molgewicht 120) und 1800 Gewichtsteilen

Wasser wird schweflige Säure bis zur Sättigung eingeleitet. Dann läßt man unter Kühlung und gleichzeitigem weiteren Einleiten von schwefliger Säure 270 Gewichtsteile Crotonaldehyd zulaufen. Der Verbrauch an schwefliger Säure beträgt etwa 600 Gewichtsteile. Man rührt bei Zimmertemperatur einige Stunden weiter und erwärmt dann auf 95 bis 100°. Nun wird mit 900 Gewichtsteilen Formaldehyd kondensiert. Das erhaltene Reaktionsprodukt wird mit Ammoniak neutralisiert und mit Essigsäure versetzt. Man erhält einen leicht wasserlöslichen Sirup, der beim Gerben ein ähnliches Leder ergibt wie nach Beispiel 1.

Beispiel 3

Eine Mischung von 234 Gewichtsteilen Brenzöl, 100 Gewichtsteilen Wasser, 10 Gewichtsteilen 20%iger Schwefelsäure, 100 Gewichtsteilen Formaldehyd wird unter Rühren 6 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abkühlen wird die wäßrige Brühe abgezogen und das zurückbleibende Harz mit 250 Gewichtsteilen einer Lösung, die durch Einleiten von 70 Gewichtsteilen schwefliger Säure in eine Mischung von 35 Gewichtsteilen Crotonaldehyd und 145 Gewichtsteilen Wasser unter Kühlung hergestellt ist, so lange erwärmt, bis das Reaktionsprodukt wasserlöslich geworden ist. Dann wird mit Ammoniak neutralisiert und mit Essigsäure versetzt. Das Produkt liefert beim Gerben ein weiches und volles Leder von gelblicher Farbe.

Beispiel 4

In eine Mischung von 35 Gewichtsteilen Crotonaldehyd und 145 Gewichtsteilen Wasser werden unter Kühlung 70 Gewichtsteile schweflige Säure eingeleitet. Die so erhaltene Lösung läßt man zu 235 Gewichtsteilen Brenzöl zulaufen und erwärmt auf 95 bis 100°. Dann gibt man 300 Gewichtsteile einer Lösung von Buchenholzsulfitablauge mit einem Trockengehalt von 50%, die durch Umsetzen von kalkhaltiger Rohsulfitablauge mit Schwefelsäure und Abfiltrieren vom Gips hergestellt ist, zu und kondensiert bei 40° mit 180 Gewichtsteilen 30%igem Formaldehyd. Man erhält einen leicht wasserlöslichen Sirup, der nach dem Neutralisieren mit Ammoniak mit Essigsäure versetzt wird. Beim Gerben erhält man ein sehr volles und weiches Leder, ähnlich einer pflanzlichen Gerbung.

Beispiel 5

Zu 468 Gewichtsteilen Brenzöl läßt man 490 Gewichtsteile der in Beispiel 1 beschriebenen Lösung aus 70 Gewichtsteilen Crotonaldehyd, 280 Gewichtsteilen Wasser und 140 Gewichtsteilen schwefliger Säure zulaufen. Dann gibt man 528 Gewichtsteile β -Naphtholsulfonierung, die durch Erhitzen von 288 Gewichtsteilen β -Naphthol und 240 Gewichtsteilen Monohydrat auf etwa 125° hergestellt ist, zu und kondensiert mit 220 Gewichtsteilen 30%igem Formaldehyd. Das Reaktionsprodukt wird mit

Ammoniak neutralisiert und mit Essigsäure versetzt. Beim Gerben erhält man ein braungefärbtes festes Leder.

Beispiel 6

- 5 Zu 900 Gewichtsteilen Brenzöl läßt man bei 95°
490 Gewichtsteile der in Beispiel 1 beschriebenen
Lösung aus 70 Gewichtsteilen Crotonaldehyd,
280 Gewichtsteilen Wasser und 140 Gewichtsteilen
10 schwefliger Säure zulaufen. Dann gibt man 470 Ge-
wichtsteile 30%igen Formaldehyd zu und erwärmt,
bis das Produkt wasserlöslich geworden ist. Das
erhaltene zähflüssige Produkt wird mit 200 Ge-
wichtsteilen des Kondensationsprodukts aus Naph-
15 thalinsulfonsäure und Formaldehyd vermischt.
Dann wird mit Ammoniak neutralisiert und mit
Essigsäure versetzt. Beim Gerben erhält man ein
gelbbraunes Leder von ausgezeichneter Fülle.

Beispiel 7

- 20 245 Gewichtsteile der wie in Beispiel 1 aus Cro-
tonaldehyd, Wasser und schwefliger Säure herge-

stellten Lösung werden mit 110 Gewichtsteilen
30%igem Formaldehyd gemischt. Die Mischung
läßt man zu 250 Gewichtsteilen Brenzöl zulaufen
und erwärmt bei 95°, bis das Reaktionsprodukt 25
blank in Wasser löslich ist. Dann wird in der üb-
lichen Weise mit Ammoniak neutralisiert und mit
Essigsäure versetzt. Der so erhaltene Sirup ergibt
beim Verdünnen eine gebrauchsfertige Gerblösung.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Kondensa-
tionsprodukten, dadurch gekennzeichnet, daß
man technische Phenolgemische, die im wesent- 35
lichen aus Brenzcatechin und dessen Homologen
bestehen (sogenannte Brenzöle), mit ungesättig-
ten Aldehyden und schwefliger Säure und mit
Aldehyden gleichzeitig oder in beliebiger Rei-
henfolge, gegebenenfalls unter Mitverwendung 40
anderer kondensationsfähiger Verbindungen,
umsetzt.